

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



549 801

(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083162 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 211/61, H05B 33/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002945
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 8 日 (08.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-076772 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟橋 正和 (FUNAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: An aromatic amine derivative having a specific structure comprising a pyrene structure and a substituted diphenylamino group bonded thereto; and an organic electroluminescent element comprising a cathode, an anode, and one or more thin organic layers sandwiched therebetween comprising at least a luminescent layer, wherein at least one of the thin organic layers consists only of the material for organic electroluminescent elements or contains the material as a component of a mixture. The aromatic amine derivative realizes the material for organic electroluminescent elements which has a long life and emits a blue color at a high luminescence efficiency.

(57) 要約: 本発明は、ピレン構造に置換基を有するジフェニルアミノ基が結合した特定構造の芳香族アミン誘導体、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、寿命が長く、高発光効率な青色発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供する。

WO 2004/083162 A1

明 細 書

芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、寿命が長く、高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層及び該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、さらなる高発光効率、長寿命が要求されている。

例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平11-3782号公報）。しかしながら、この技術においては、例えば電流密度 165 mA/cm^2 において、 1650 cd/m^2 の輝度しか得られておらず、効率は 1 cd/A であって極めて低く、実用的ではない。また、単一のビスアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示さ

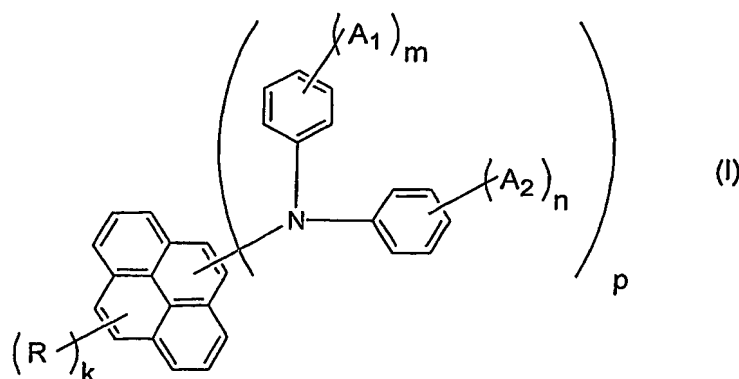
れている（特開平 8-12600 号公報）。しかしながら、この技術においても、効率は 1~3 cd/A 程度で低く、実用化のための改良が求められていた。また、モノもしくはビスアントラセン化合物とジスチリル化合物を有機発光媒体層として用いた技術が開示されている（国際公開 WO 00/06402 号公報）。しかしながら、この素子は、半減寿命が十分長くなく、さらなる改良が求められていた。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、寿命が長く、高発光効率な有機 EL 素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する芳香族アミン誘導体及びそれを使用した有機 EL 素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 (I) ~ (II) 及び (I') ~ (III') のいずれかで表されるピレン構造に置換基を有するジフェニルアミノ基が結合した芳香族アミン誘導体を利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') のいずれかで表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。

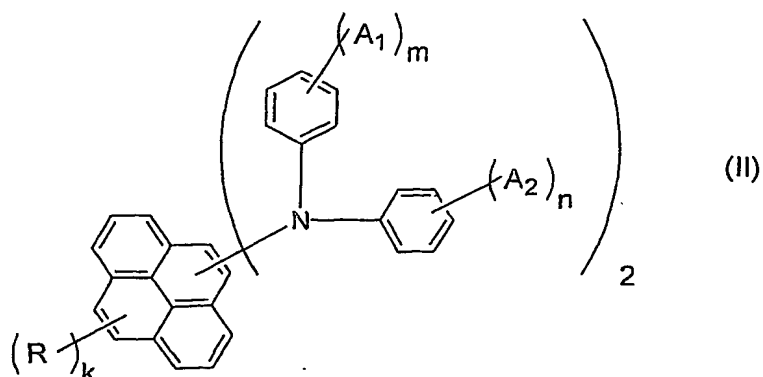


(一般式 (I) 式中、Rは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。kは1～9の整数であり、kが2以上の場合、複数のRは互いに同一でも異なってもよい。

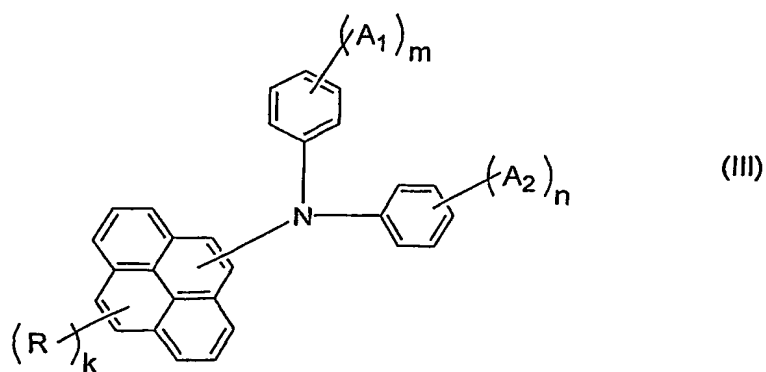
A¹ 及びA² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m及びnはそれぞれ0～5の整数である。mが2以上の場合、複数のA¹ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。nが2以上の場合、複数のA² は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、A¹ 及びA² のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 2以上のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2以上のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2以上のアルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する。

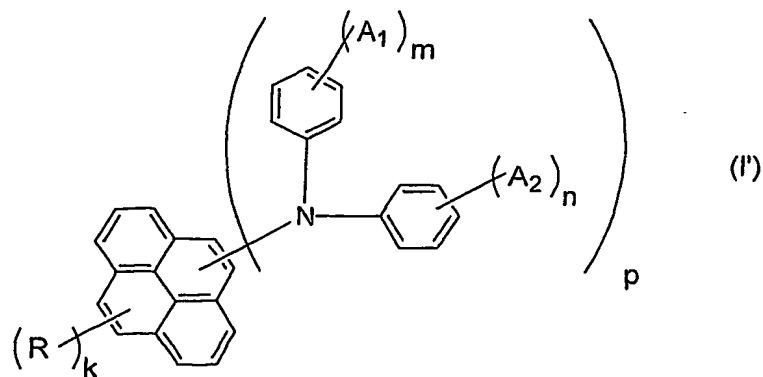
pは1～9の整数であり、pが2以上の場合、複数の()、内の基は互いに同一でも異なってもよい。k+pは10以下の整数である。)



(一般式 (II) 式中、R、 A^1 及び A^2 、 k 、 m 及び n は一般式 (I) と同じである。複数の ()₂ 内の基は互いに同一でも異なってもよい。)



(一般式 (III) 式中、R、 A^1 及び A^2 、 k 、 m 及び n は一般式 (I) と同じである。)



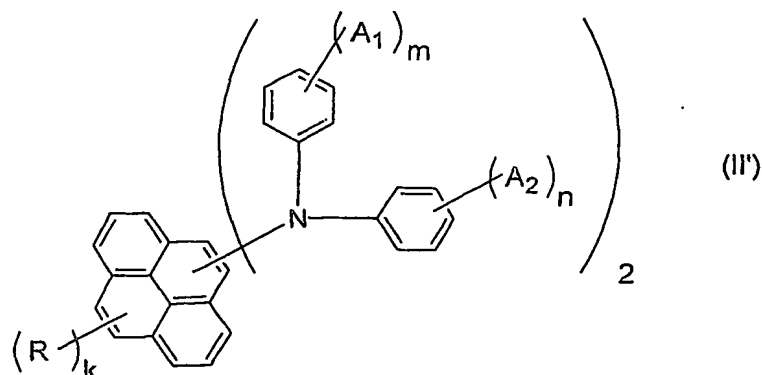
(一般式 (I') 式中、R は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 の

アルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。k は 1 ～ 9 の整数であり、k が 2 以上の場合、複数の R は互いに同一でも異なってもよい。

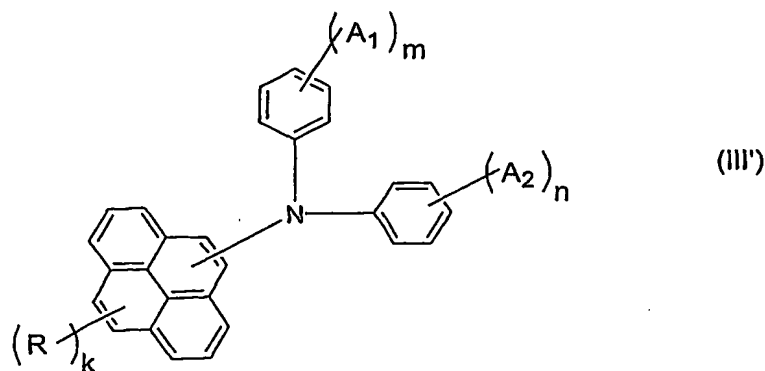
A¹ 及び A² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m 及び n はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。m が 2 以上の場合、複数の A¹ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。n が 2 以上の場合、複数の A² は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、m 及び n のうち、少なくとも一方は 2 以上の整数である。

p は 1 ～ 9 の整数であり、p が 2 以上の場合、複数の ()_p 内の基は互いに同一でも異なってもよい。k + p は 10 以下の整数である。)



(一般式(II')式中、R、A¹ 及びA²、k、m及びnは一般式(I')と同じである。複数の()₂内の基は互いに同一でも異なってもよい。)



(一般式(III')式中、R、A¹ 及びA²、k、m及びnは一般式(I')と同じである。)

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(I)～(III)及び(I')～(III')のいずれかで表される芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機EL素子、

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む二層以上からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、陽極と発光層との間に一般式(I)～(III)及び(I')～(III')のいずれかで表される芳香族アミン誘導体を主成分とする有機層を有する有機EL素子、

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該発光層が、一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') のいずれかで表される芳香族アミン誘導体を 0.1 ~ 20 重量% 含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の芳香族アミン誘導体である化合物(8)のNMRスペクトルを示す図である。

図2は、本発明の芳香族アミン誘導体である化合物(9)のNMRスペクトルを示す図である。

図3は、本発明の芳香族アミン誘導体である化合物(12)のNMRスペクトルを示す図である。

図4は、本発明の芳香族アミン誘導体である化合物(13)のNMRスペクトルを示す図である。

図5は、本発明の芳香族アミン誘導体である化合物(52)のNMRスペクトルを示す図である。

図6は、本発明の芳香族アミン誘導体である化合物(59)のNMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の芳香族アミン誘導体は、上記一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') のいずれかで表される芳香族アミン誘導体からなるものである。

一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') において、Rは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~50 (好ましくは、炭素数1~20) のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5~50 (好ましくは、炭素数5~20) のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50 (好ましくは、炭素数9~20) の

アラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50（好ましくは、炭素数 5～12）のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50（好ましくは、炭素数 1～6）のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50（好ましくは、炭素数 5～18）のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50（好ましくは、炭素数 5～18）のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20（好ましくは、炭素数 1～6）のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。

前記 R のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等が挙げられる。

前記 R のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

前記 R のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-tert-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、

p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシー-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

前記Rのシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネン基、アダマンチル基等が挙げられる。

前記Rのアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

前記Rのアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

前記Rのアリールアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、イソプロピルジフェニルアミノ基、t-ブチルジフェニルアミノ基、ジイソプロピルジフェニルアミノ基、ジ-tert-ブチルジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基等が挙げられる。

前記Rのアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が挙げられる。

前記Rのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') において、 k は 1 ~ 9 の整数であり、1 ~ 3 であると好ましく、 k が 2 以上の場合、複数の R は互いに同一でも異なっているいてもよい。

一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは、炭素数 1 ~ 20) のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 50 (好ましくは、炭素数 5 ~ 20) のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは、炭素数 9 ~ 20) のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 50 (好ましくは、炭素数 5 ~ 12) のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは、炭素数 1 ~ 6) のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 50 (好ましくは、炭素数 5 ~ 18) のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 50 (好ましくは、炭素数 5 ~ 18) のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 (好ましくは、炭素数 1 ~ 6) のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。

前記 A^1 及び A^2 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基及びハロゲン原子の具体例としては、前記 R で挙げたものと、それぞれ同様のものが挙げられる。

一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') において、 m 及び n はそれぞれ 0 ~ 5 の整数であり、0 ~ 2 であると好ましい。

m が 2 以上の場合、複数の A^1 は、それぞれ互いに同一でも異なっているいてもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。 n が 2 以上の場合、複数の A^2 は、それぞれ互いに同一でも異なっているいてもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、一般式 (I) ~ (III) においては、 A^1 及び A^2 のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキル基、置換もしくは無置換

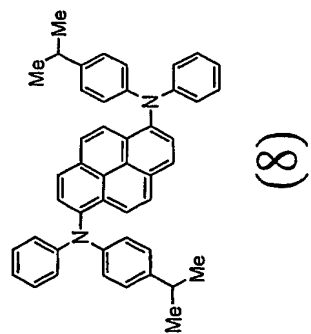
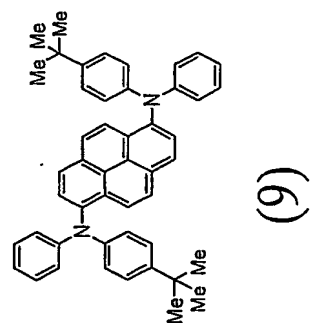
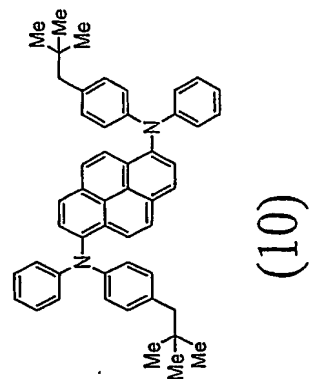
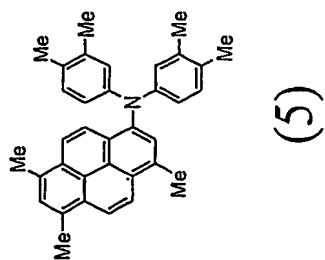
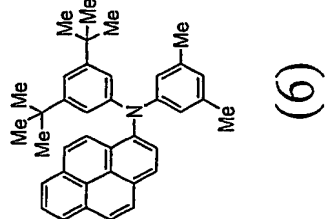
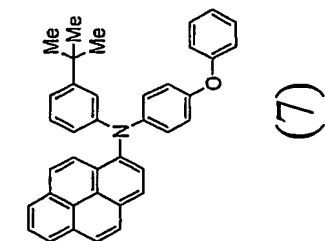
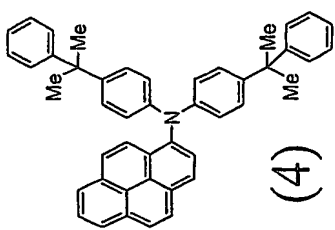
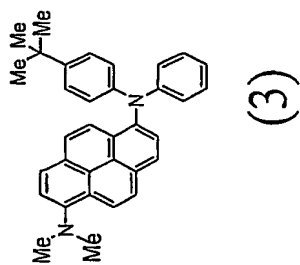
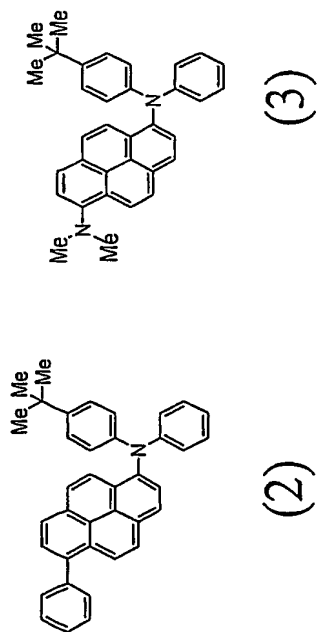
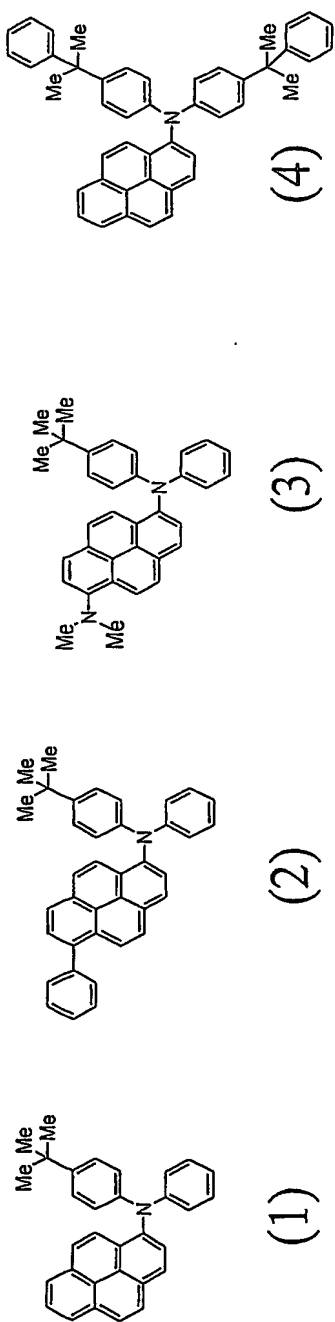
の炭素数 2 以上のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有し、 A^1 及び A^2 のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有すると好ましい。

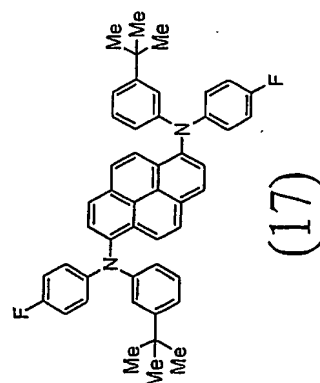
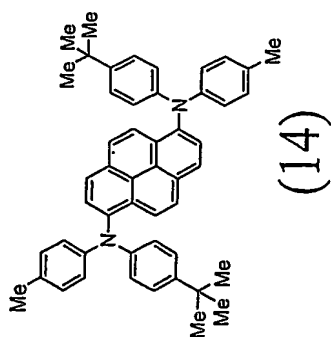
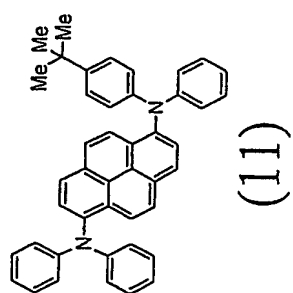
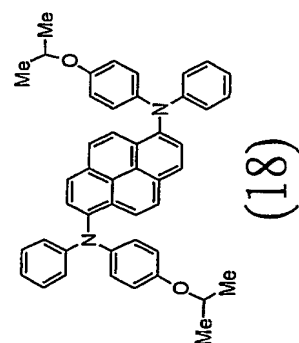
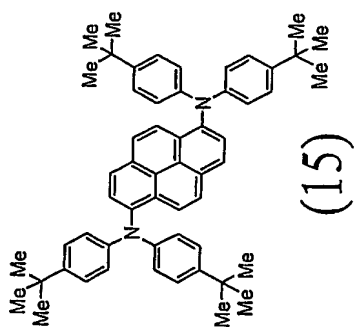
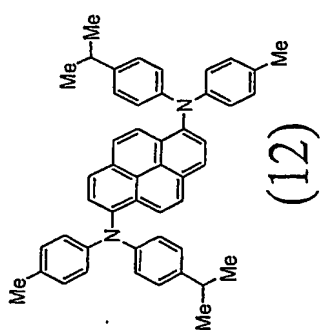
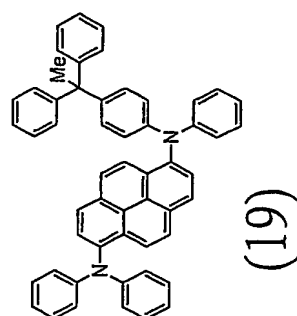
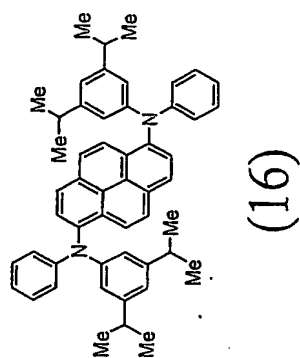
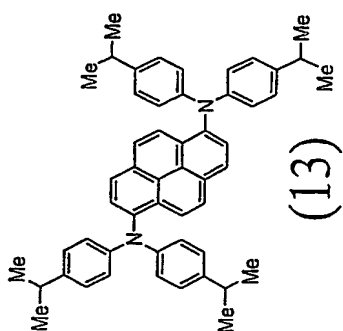
また、一般式 (I') ~ (III') においては、 m 及び n のうち、少なくとも一方は 2 以上の整数である。

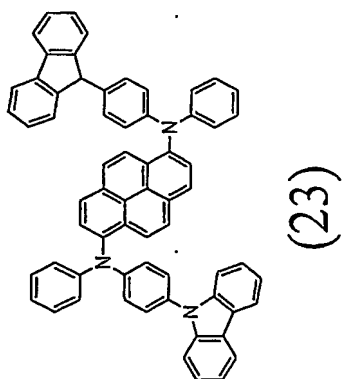
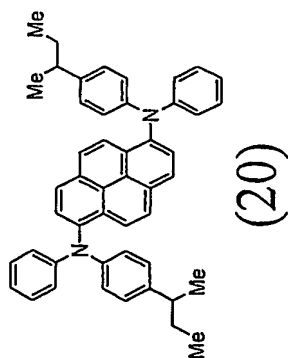
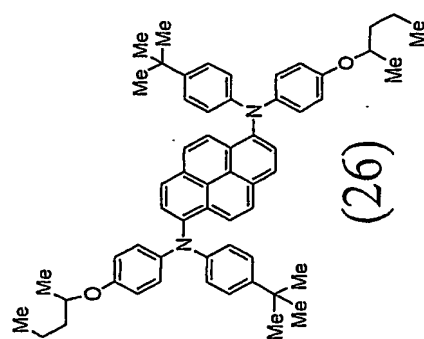
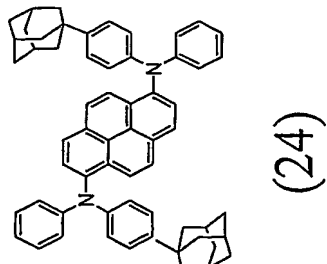
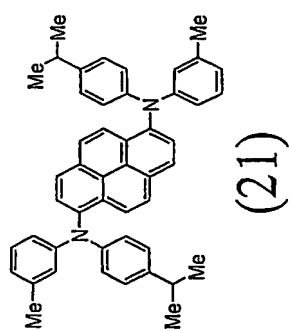
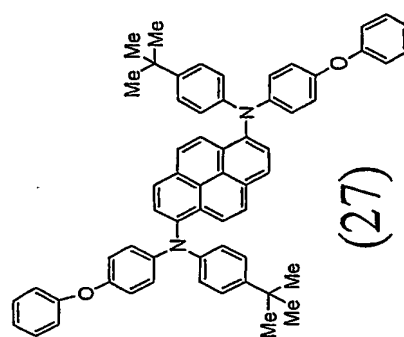
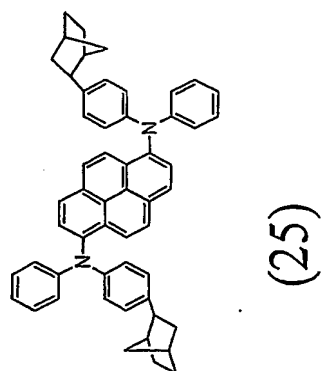
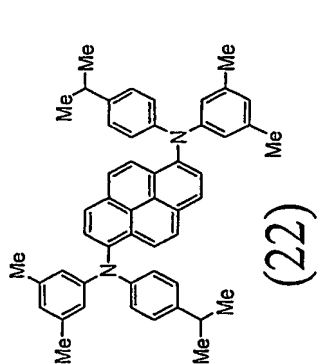
一般式 (I) 及び (I') において、 p は 1 ~ 9 の整数であり、1 ~ 4 であると好ましく、1 ~ 2 であるとさらに好ましく、 p が 2 以上の場合、複数の ()_p 内の基は互いに同一でも異なってもよい。また、 $k + p$ は 10 以下の整数であり、2 ~ 7 であると好ましい。一般式 (II) 及び (II') において、()₂ 内の基は互いに同一でも異なってもよい。

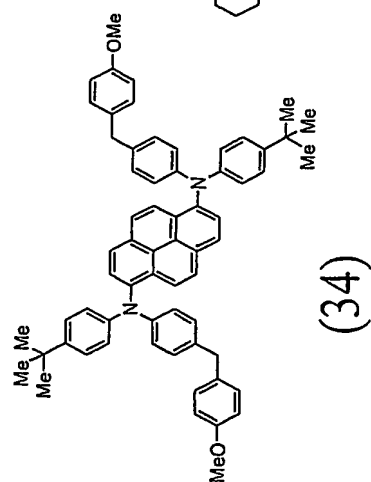
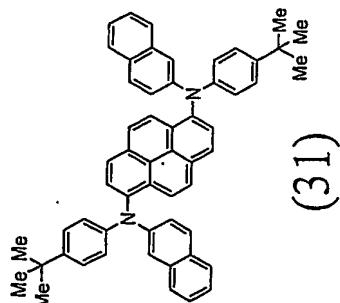
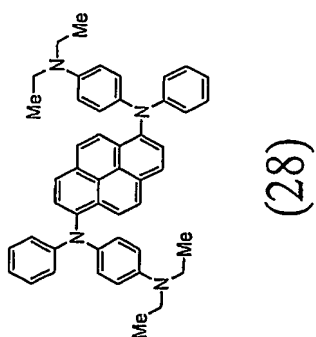
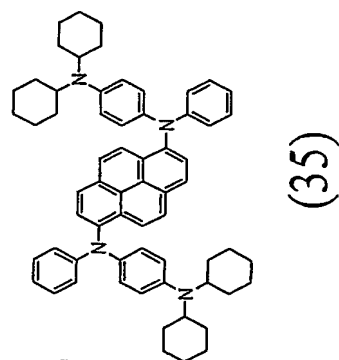
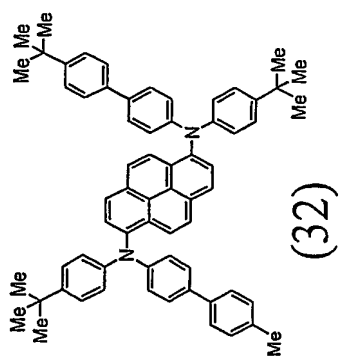
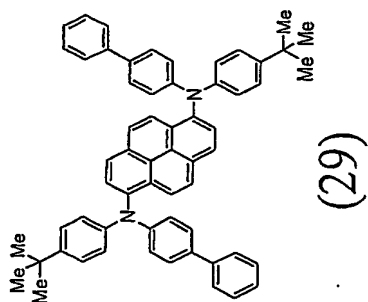
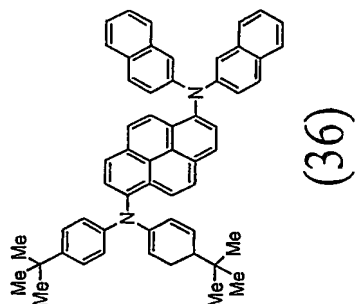
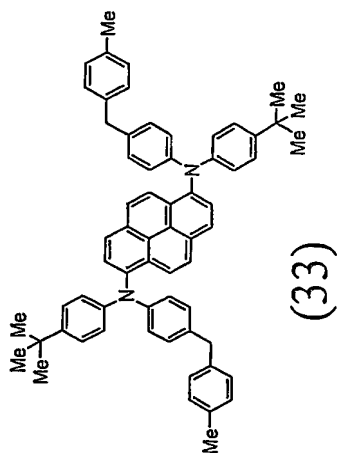
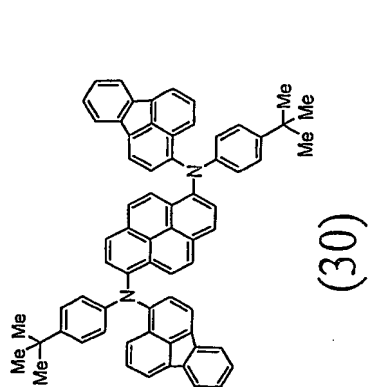
本発明の一般式 (I) で表される芳香族アミン誘導体のうち、特に一般式 (II) 及び (III) で表されるものが好ましく、一般式 (I') で表される芳香族アミン誘導体のうち、特に一般式 (II') 及び (III') で表されるものが好ましい。

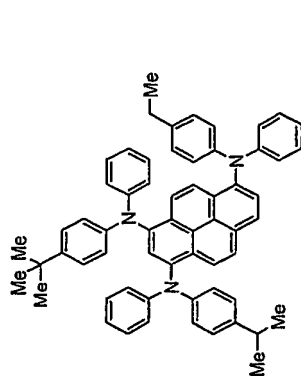
本発明の一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Me はメチル基を示す。



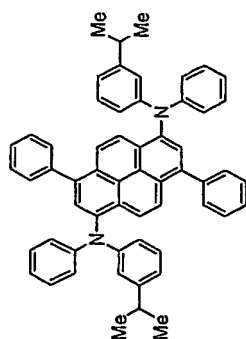




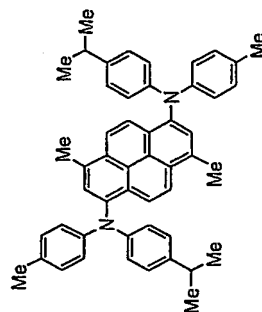




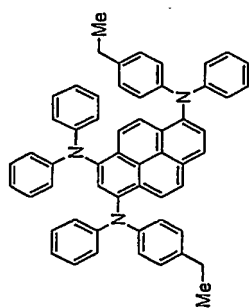
(39)



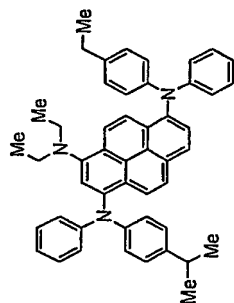
(42)



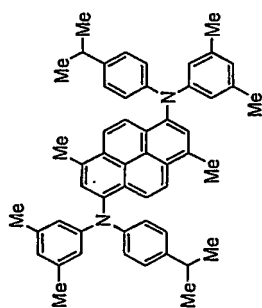
(45)



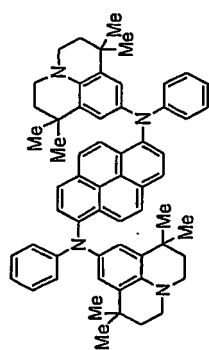
(38)



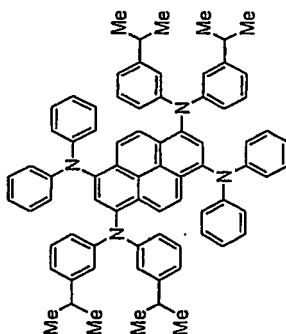
(41)



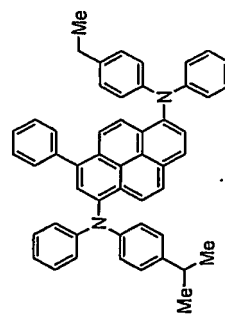
(44)



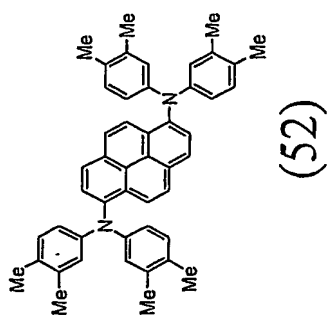
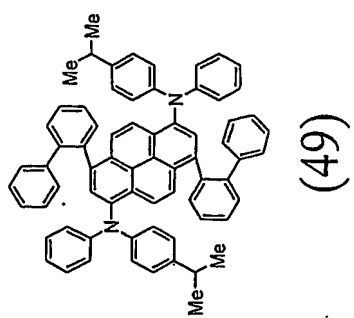
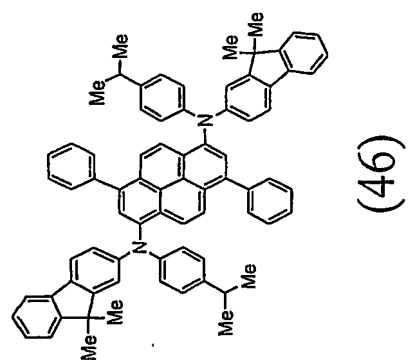
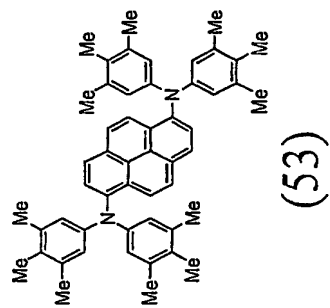
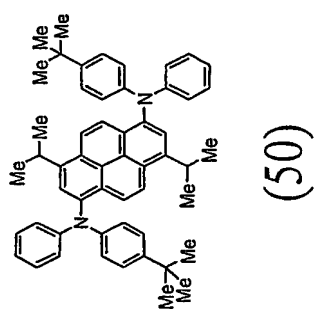
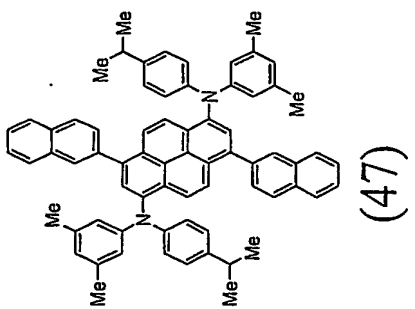
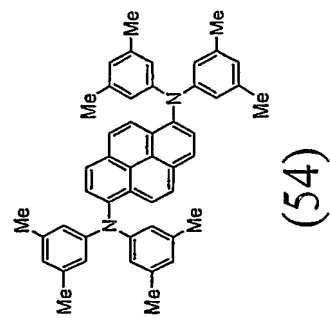
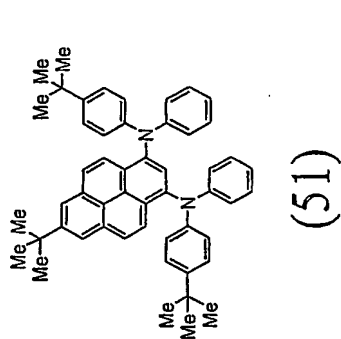
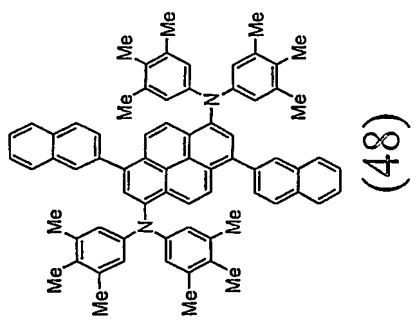
(37)

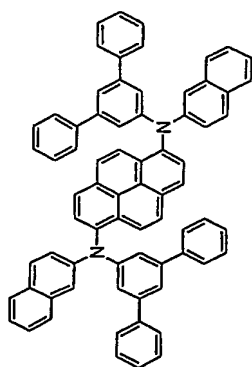


(40)

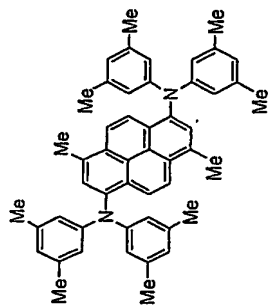


(43)

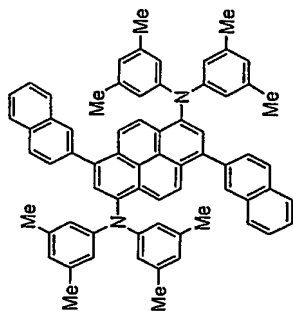




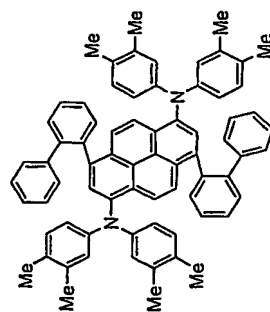
(55)



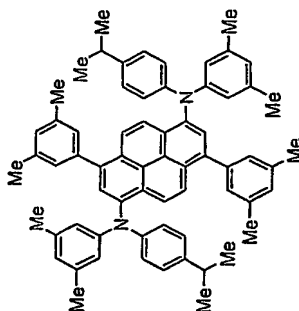
(56)



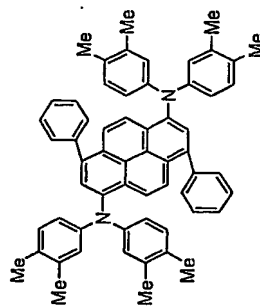
(57)



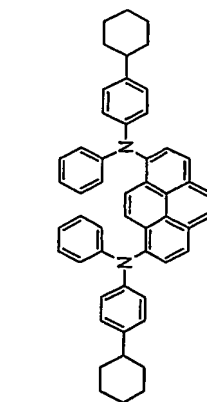
(58)



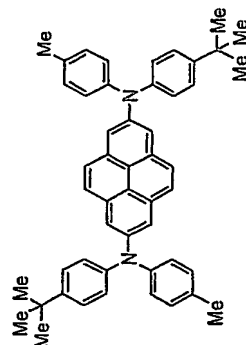
(60)



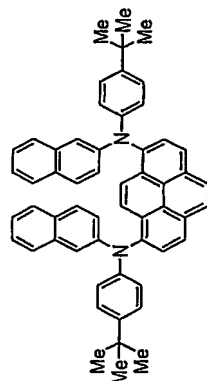
(59)



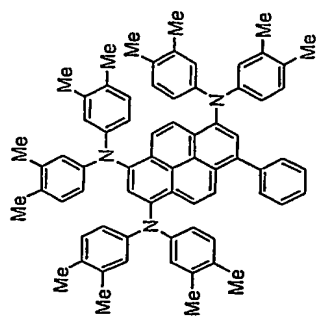
(61)



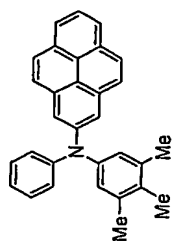
(63)



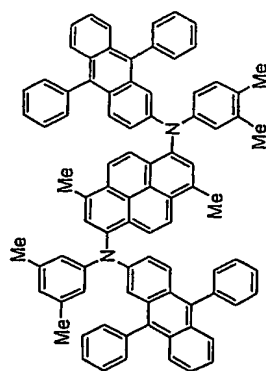
(62)



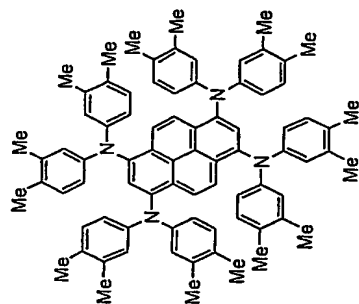
(63)



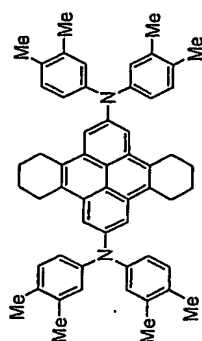
(66)



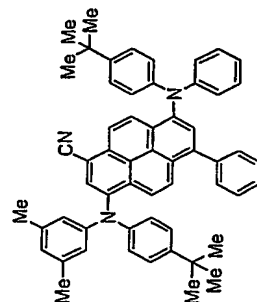
(69)



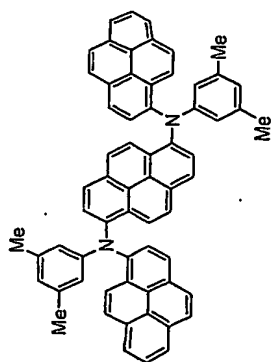
(62)



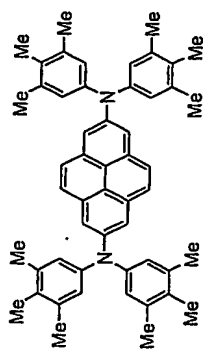
(65)



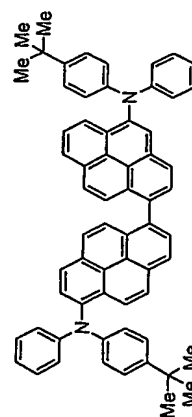
(68)



(61)



(64)



(67)

本発明の一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') のいずれかで表される芳香族アミン誘導体は、ピレン構造に置換基を有するジフェニルアミノ基が連結していることにより、化合物同士の会合が防止されるため、寿命が長くなる。また、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が 0.3 以上である。さらに、金属電極又は有機薄膜層からの優れた正孔注入性及び正孔輸送性、金属電極又は有機薄膜層からの優れた電子注入性及び電子輸送性を併せて持ち合わせているので、有機 EL 素子用発光材料として有効に用いられ、さらに、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料又はドーピング材料を使用してもさしつかえない。

本発明の有機 EL 素子は、陽極と陰極間に一層又は多層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、又は陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料又は電子注入材料を含有しても良い。一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') の芳香族アミン誘導体は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性及び電子注入性、電子輸送特性を有しているので、発光材料として発光層に使用することができる。

本発明の有機 EL 素子においては、発光層が、本発明の芳香族アミン誘導体を 0.1 ~ 20 重量%含有すると好ましく、1 ~ 10 重量%含有するとさらに好ましい。また、本発明の一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') の芳香族アミン誘導体は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、この芳香族アミン誘導体のみで発光層を形成することも可能である。

また、本発明の有機 EL 素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む二層以上からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、陽極と発光層との間に一般式 (I) ~ (III) 及び (I') ~ (III') のいずれかで表される芳香族アミン誘導体を主成分とする有機層を有すると好ましい。この有機層としては、

正孔注入層、正孔輸送層等が挙げられる。

多層型の有機EL素子としては、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層したものが挙げられる。

発光層には、必要に応じて、本発明の芳香族アミン誘導体に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式（I）～（III）及び（I'）～（III'）の芳香族アミン誘導体と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン

、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) - 1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン-9, 10 -ジアミン、N, N -ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) - 4-フェニル-シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、

これらに限定されるものではない。

フタロシアニン (Pc) 誘導体としては、例えば、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $Ti O P c$ 、 $Mo O P c$ 、 $Ga P c - O - Ga P c$ 等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機EL素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10

ーヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式(I)~(III)及び(I')~(III')の芳香族アミン誘導体の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の

向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアル

キルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nm～10 μmの範囲が適しているが、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の芳香族アミン誘導体を用いることにより、寿命が長く、高発光効率な有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平

面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

合成例1（化合物（8）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、1,6-ジブロモピレン3.6g（10mmol）、4-イソプロピルジフェニルアミン5.2g（25mmol）、酢酸パラジウム0.03g（1.5mol%）、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06g（3mol%）、*t*-ブトキシナトリウム2.4g（25mmol）、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末5.5gを得た。このものは、NMRスペクトル（図1）及びFD-MS（フィールドディソープションマスマススペクトル）の測定により、化合物（8）と同定した（収率89%）。

なお、NMRスペクトルは、溶媒がCDCl₃、（株）日立製作所製 R-1900（90MHz）フーリエ変換核磁気共鳴装置にて測定した。

合成例2（化合物（9）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、1,6-ジブロモピレン3.6g（10mmol）、4-*t*-ブチルジフェニルアミン5.6g（25mmol）、酢酸パラジウム0.03g（1.5mol%）、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06g（3mol%）、*t*-ブトキシナトリウム2.4g（25mmol）、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃

にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 5.1 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 2) 及び FD-MS の測定により、化合物 (9) と同定した (収率 79%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 3 (化合物 (12) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、1,6-ジブロモピレン 3.6 g (10 mmol)、4-イソプロピルフェニル-p-トリルアミン 4.9 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 5.7 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 3) 及び FD-MS の測定により、化合物 (12) と同定した (収率 93%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 4 (化合物 (13) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、1,6-ジブロモピレン 3.6 g (10 mmol)、ビス(4-イソプロピルフェニル)アミン 6.3 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 7.1 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 4) 及び FD-MS の測定により、化合物 (13) と同定した (収率 97%)。なお、NMR スペクトルは、合

成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 5 (化合物 (52) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、1, 6-ジブロモピレン 3.6 g (10 mmol)、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミン 5.6 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 5.9 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 5) 及び FD-MS の測定により、化合物 (52) と同定した (収率 92%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 6 (化合物 (59) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、1, 6-ジブromo-3, 8-ジフェニルピレン 5.1 g (10 mmol)、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミン 5.6 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 7.0 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 6) 及び FD-MS の測定により、化合物 (59) と同定した (収率 88%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

実施例 1

25×75×1.1 mm サイズのガラス基板上に、膜厚 120 nm のインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾン

照射して洗浄したのち、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

まず、正孔注入層として、 N' ， N'' －ビス〔4－（ジフェニルアミノ）フェニル〕－ N' ， N'' －ジフェニルピフェニル－4，4'－ジアミンを60nmの厚さに蒸着したのち、その上に正孔輸送層として、 N ， N ， N' ， N' －テトラキス（4－ピフェニル）－4，4'－ベンジジンと20nmの厚さに蒸着した。次いで、10，10'－ビス〔1，1'，4'，1''〕テルフェニル－2－イル－9，9'－ビアントラセニルと上記化合物（12）とを、重量比40：2で同時蒸着し、厚さ40nmの発光層を形成した。

次に、電子注入層として、トリス（8－ヒドロキシキノリナト）アルミニウムを10nmの厚さに蒸着した。次に、トリス（8－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム：リチウムを重量比10：0.3で10nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このアルミニウムは陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6.9V、電流密度10mA/cm²にて発光輝度938cd/cm²の青色発光（発光極大波長：476nm）が得られた。初期輝度3,000cd/cm²で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は2,000時間であった。

実施例 2

実施例1において、化合物（12）の代わりに化合物（13）を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6.9V、電流密度10mA/cm²にて発光輝度970cd/cm²の青色発光（発光極大波長：477nm）が得られた。初期輝度3,000cd/cm²で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は2,100時間であった。

比較例 1

実施例1において、化合物（12）の代わりに1，6－ビス（ p ， p' －ジト

リルアミノ) ピレンを用いて、有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6.8V、電流密度10mA/cm²にて976cd/cm²の青色発光(発光極大波長:477nm)が得られた。初期輝度3,000cd/cm²で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は900時間と短かった。

比較例 2

実施例1において、化合物(12)の代わりに1,4-ビス[(2-{4-ジフェニルアミノ}フェニル)ビニル]ベンゼンを用いて、有機EL素子を作製した。

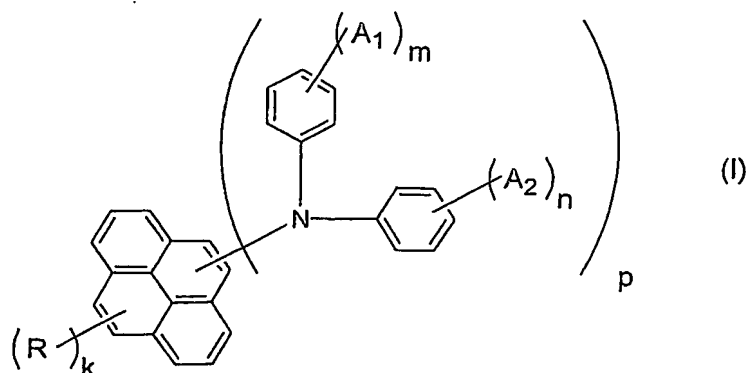
得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6.4V、電流密度10mA/cm²にて809cd/cm²の青色発光(発光極大波長:468nm)が得られた。初期輝度3,000cd/cm²で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は1,000時間と短かった。

産業上の利用可能性

本発明の一般式(I)~(III)及び(I')~(III')のいずれかで表される芳香族アミン誘導体を使用した有機EL素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても劣化しづらく寿命が長い。

請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表される芳香族アミン誘導体。



(式中、Rは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。kは1～9の整数であり、kが2以上の場合、複数のRは互いに同一でも異なってもよい。

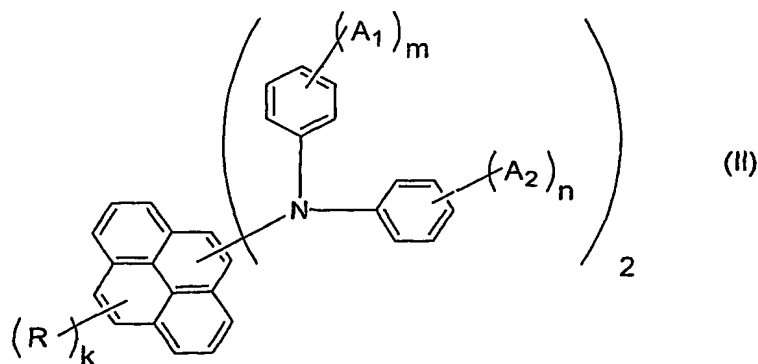
A¹ 及びA² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m及びnはそれぞれ0～5の整数である。mが2以上の場合、複数のA¹ は、それぞれ互いに

同一でも異なっているとしてもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。 n が2以上の場合、複数の A^2 は、それぞれ互いに同一でも異なっているとしてもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、 A^1 及び A^2 のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数2以上のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2以上のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2以上のアルコキシ基及び置換もしくは無置換の炭素数2以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する。

p は1～9の整数であり、 p が2以上の場合、複数の()。内の基は互いに同一でも異なっているとしてもよい。 $k+p$ は10以下の整数である。)

2. 下記一般式(II)で表される芳香族アミン誘導体。



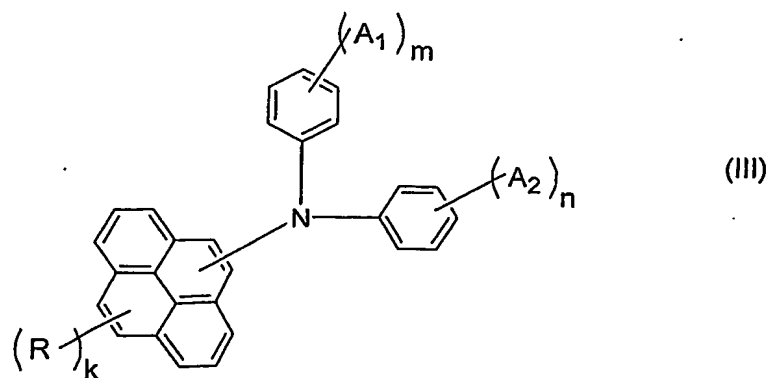
(式中、 R は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。 k は1～9の整数であり、 k が2以上の場合、複数の R は互いに同一でも異なっているとしてもよい。

A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。 m 及び n はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。 m が 2 以上の場合、複数の A^1 は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。 n が 2 以上の場合、複数の A^2 は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、 A^1 及び A^2 のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルコキシ基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する。

複数の ()₂ 内の基は互いに同一でも異なってもよい。

3. 下記一般式 (III) で表される芳香族アミン誘導体。



(式中、R は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。k は 1 ～ 9 の整数であり、k が 2 以上の場合、複数の R は互いに同一でも異なってもよい。

A¹ 及び A² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m 及び n はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。m が 2 以上の場合、複数の A¹ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。n が 2 以上の場合、複数の A² は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、A¹ 及び A² のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する。)

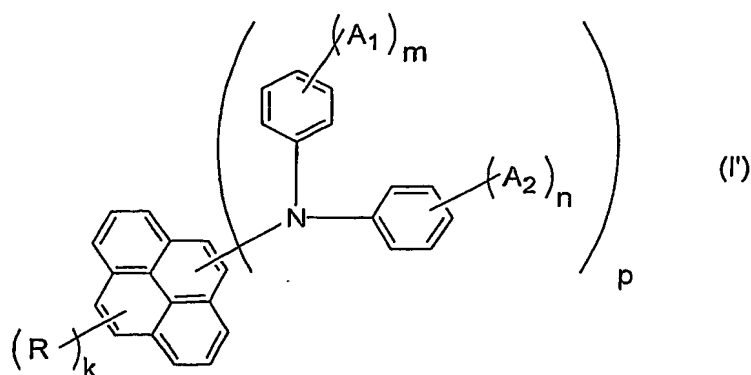
4. 一般式 (I) において、A¹ 及び A² のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル

基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する請求項 1 に記載の芳香族ジアミン誘導体。

5. 一般式 (II) において、 A^1 及び A^2 のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する請求項 2 に記載の芳香族ジアミン誘導体。

6. 一般式 (III) において、 A^1 及び A^2 のうち、少なくとも一方は、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上の分岐アルコキシル基及び置換もしくは無置換の炭素数 2 以上のアルキルアミノ基のうちのいずれかの基を有する請求項 3 に記載の芳香族ジアミン誘導体。

7. 下記一般式 (I') で表される芳香族アミン誘導体。



(式中、Rは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5～50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のシクロアル

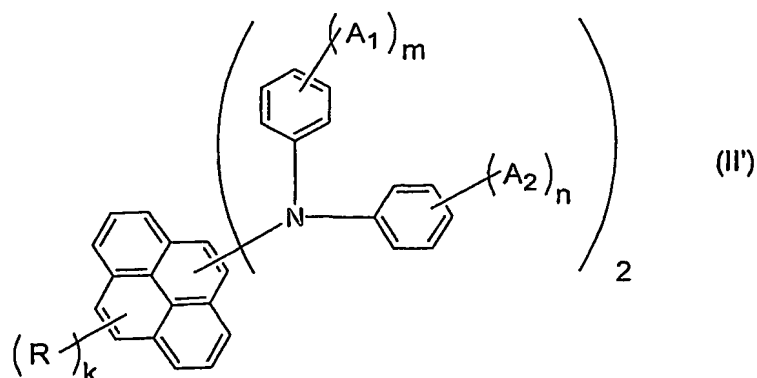
キル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。k は 1 ～ 9 の整数であり、k が 2 以上の場合、複数の R は互いに同一でも異なってもよい。

A¹ 及び A² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m 及び n はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。m が 2 以上の場合、複数の A¹ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。n が 2 以上の場合、複数の A² は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、m 及び n のうち、少なくとも一方は 2 以上の整数である。

p は 1 ～ 9 の整数であり、p が 2 以上の場合、複数の ()_p 内の基は互いに同一でも異なってもよい。k + p は 10 以下の整数である。)

8. 下記一般式 (II') で表される芳香族アミン誘導体。



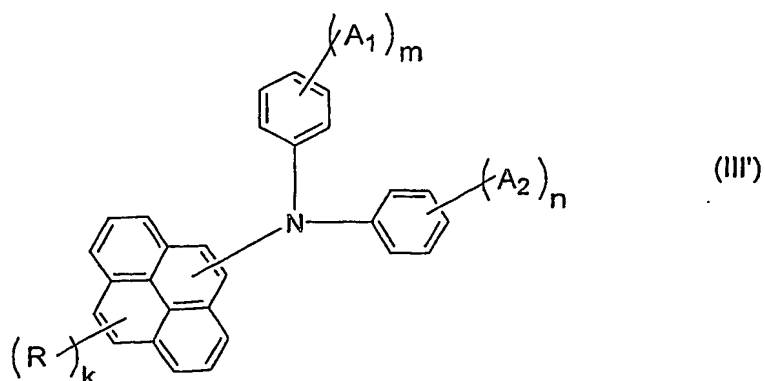
(式中、Rは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。kは1～9の整数であり、kが2以上の場合、複数のRは互いに同一でも異なってもよい。

A¹ 及びA² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m及びnはそれぞれ0～5の整数である。mが2以上の場合、複数のA¹ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。nが2以上の場合、複数のA² は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、m及びnのうち、少なくとも一方は2以上の整数である。

複数の()₂ 内の基は互いに同一でも異なってもよい。)

9. 下記一般式(III')で表される芳香族アミン誘導体。



(式中、Rは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。kは1～9の整数であり、kが2以上の場合、複数のRは互いに同一でも異なってもよい。

A¹ 及びA² は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。m及びnはそれぞれ0～5の整数である。mが2以上の場合、複数のA¹ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。nが2以上の場合、複数のA² は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

ただし、 m 及び n のうち、少なくとも一方は2以上の整数である。)

10. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1～9のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む二層以上からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間に請求項1～9のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を主成分とする有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が、請求項1～9のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を0.1～20重量%含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

図 1

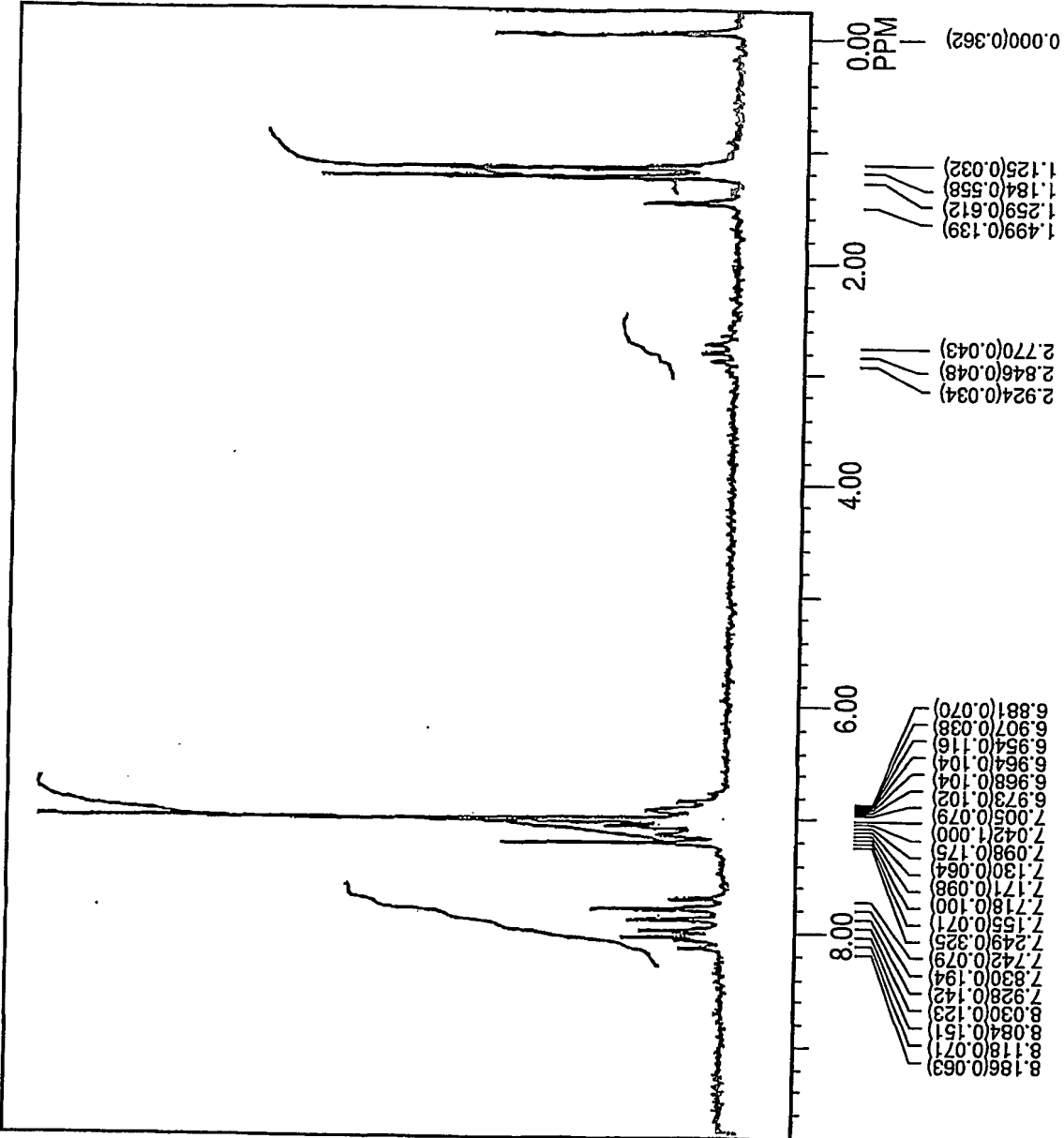


図 2

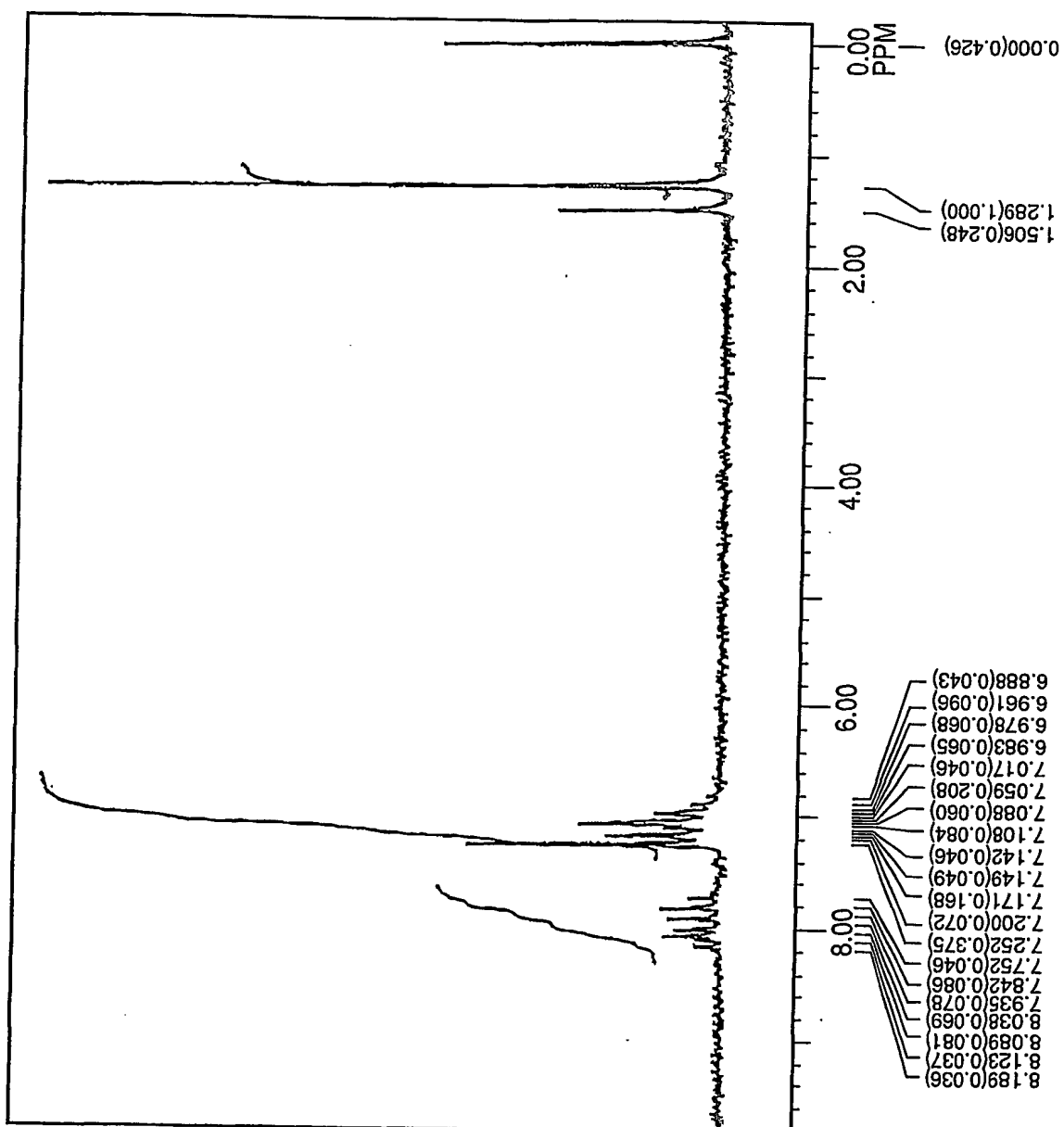


図 3

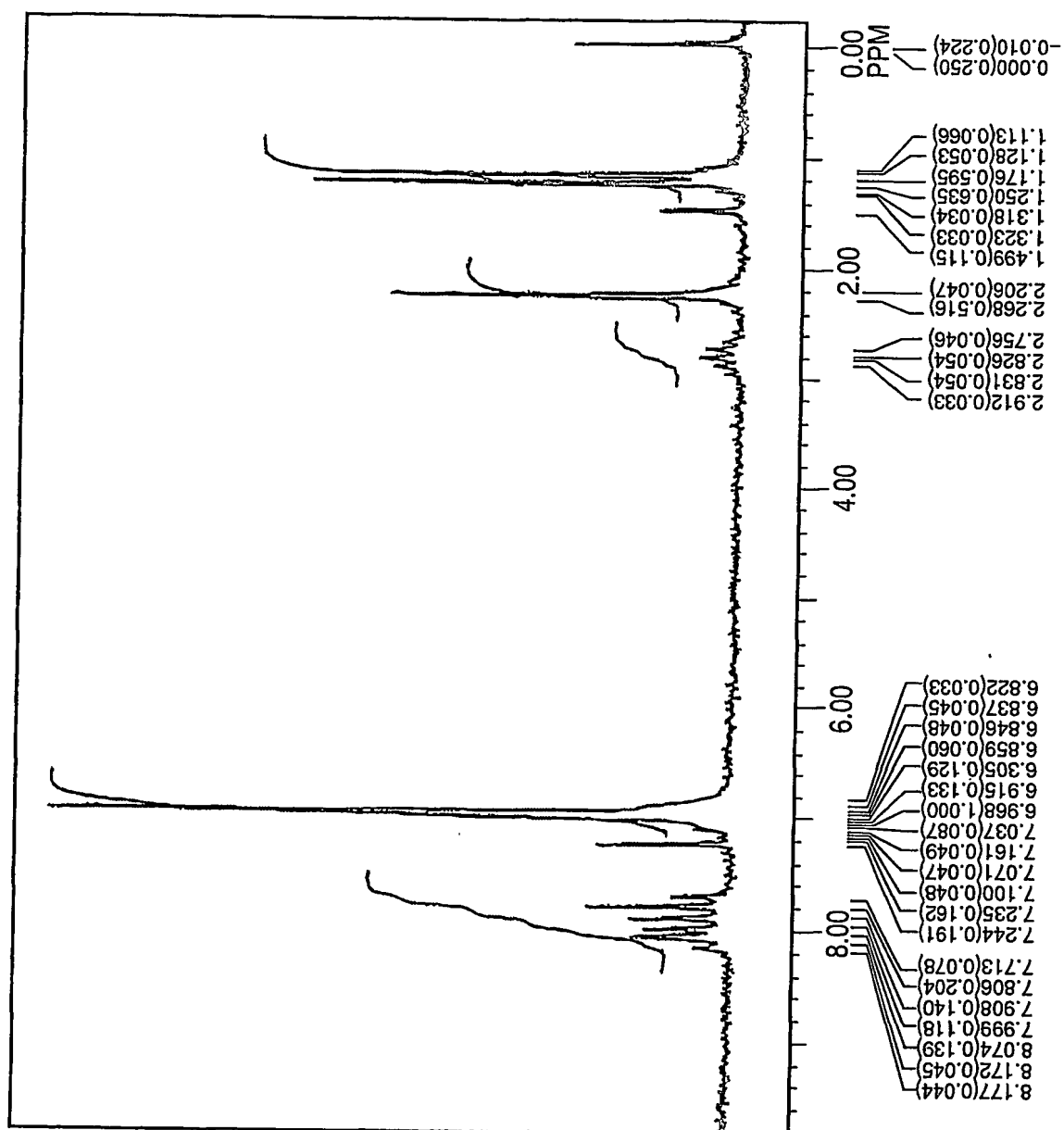


図 4

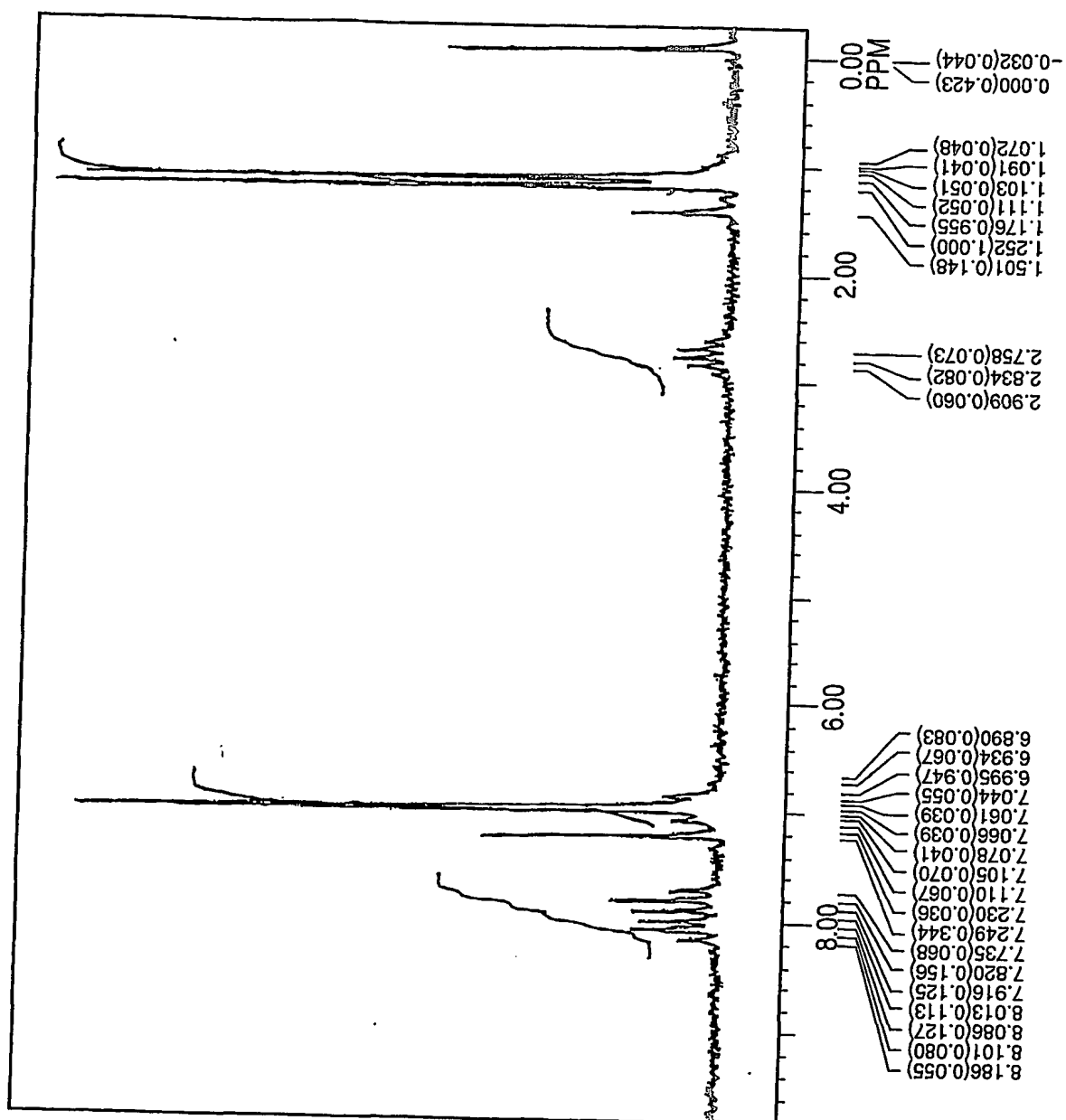


図 5

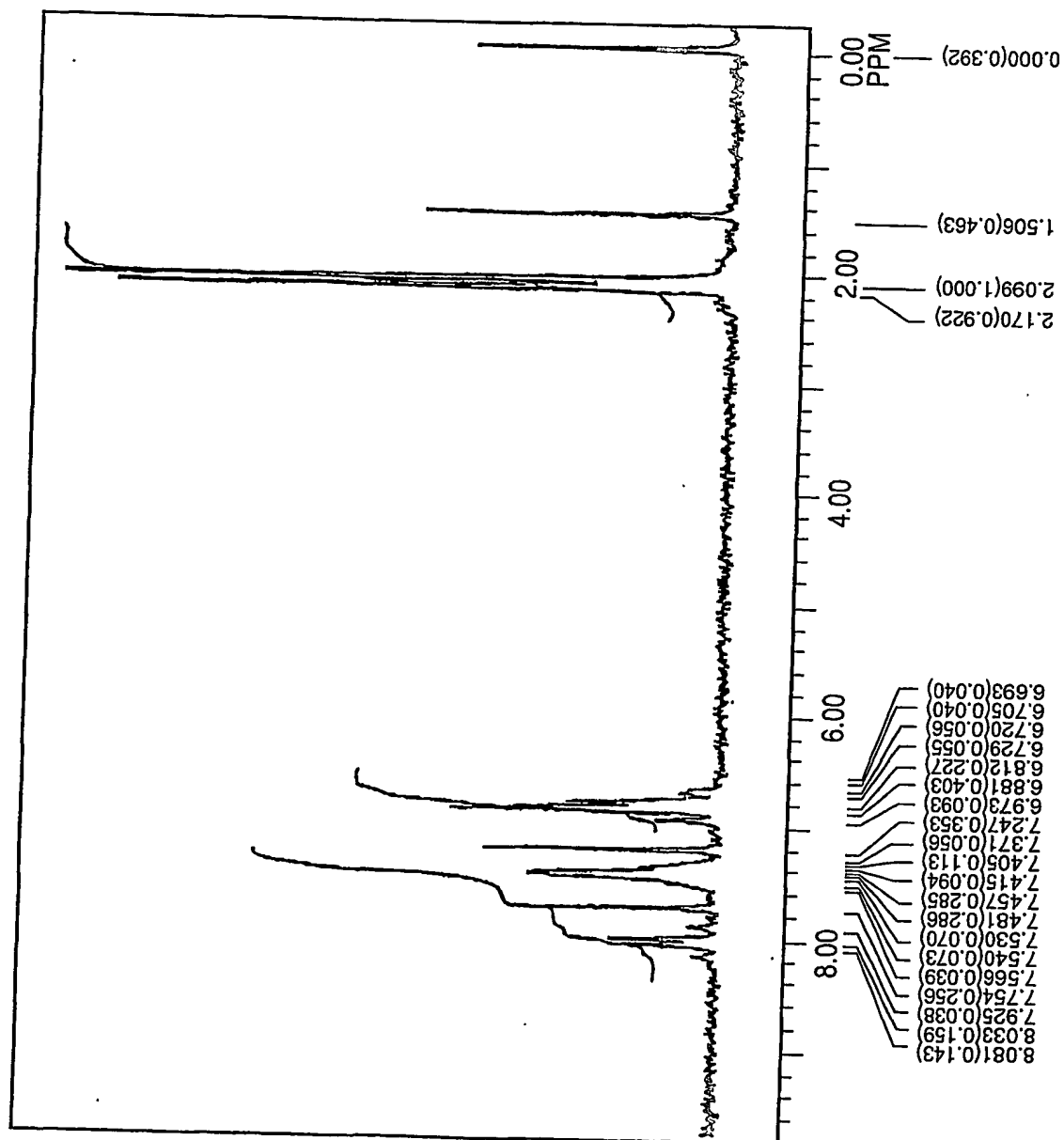
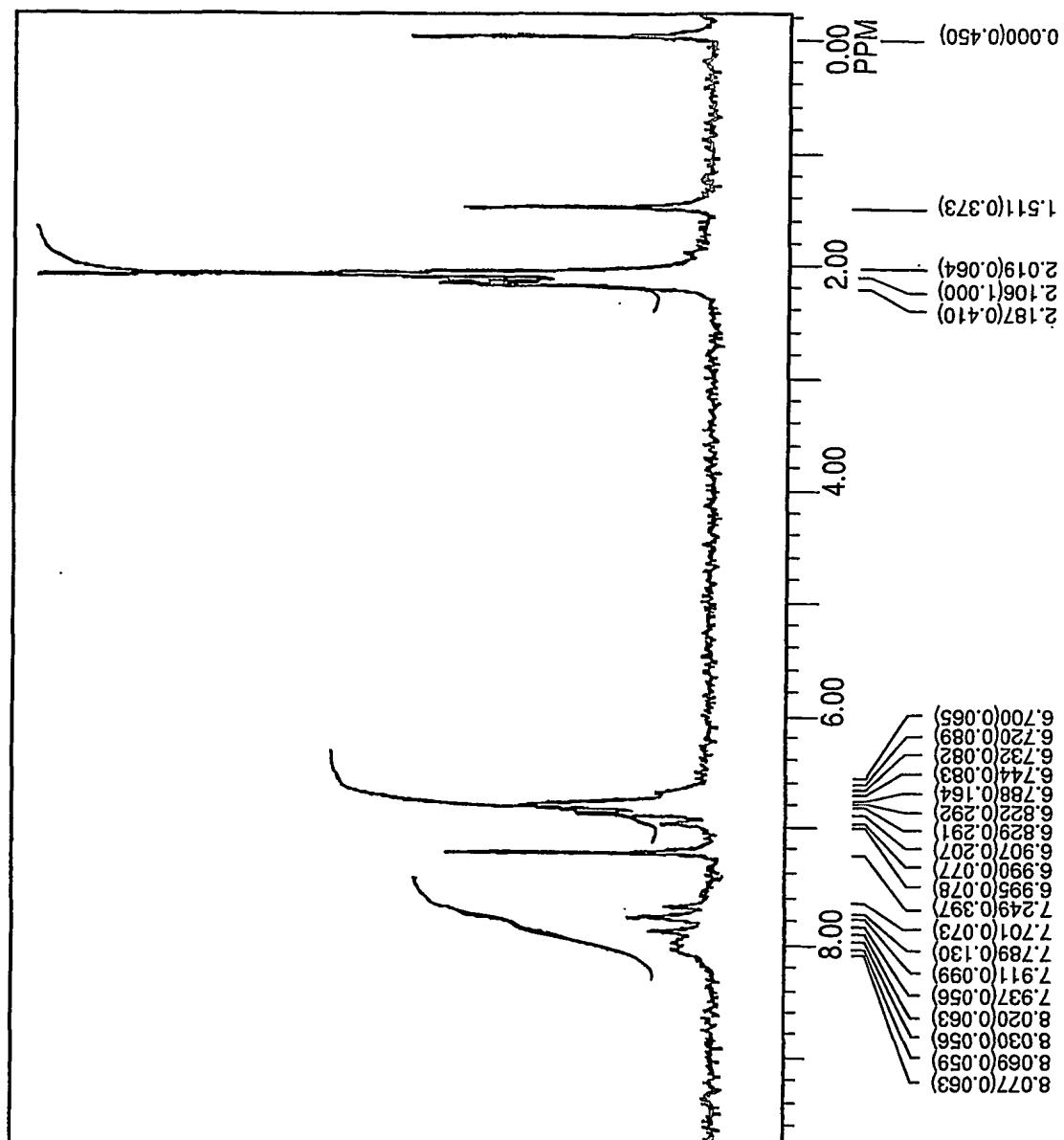


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C211/61, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C211/61, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-251633 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), & EP 866110 A1 & US 2001/033944 A1 Par. No. [0048]; compound (12)	1-2, 4-5, 10-12
X	JP 4-118658 A (Ricoh Co., Ltd.), 20 April, 1992 (20.04.92), Compound Nos. 9, 30, 37, 54 (Family: none)	1-2, 4-5
X	JP 4-133064 A (Ricoh Co., Ltd.), 07 May, 1992 (07.05.92), Compound Nos. 12 to 14 (Family: none)	1, 3, 4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 April, 2004 (30.04.04)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-176293 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), & EP 710893 A1 & US 5639581 A Claim 3; Par. No. [0015]; compounds 40 to 41	7-8
X	JP 2003-5392 A (Canon Inc.), 08 January, 2003 (08.01.03), Par. No. [0160]; compound 11 (Family: none)	7,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C211/61, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C211/61, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-251633 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 09. 22 & EP 866110 A1 & US 2001/033944 A1 【0048】化合物 (12)	1-2, 4-5, 10-12
X	JP 4-118658 A (株式会社リコー) 1992. 04. 20 (ファミリーなし) 化合物No. 9, 30, 37, 54	1-2, 4-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-133064 A (株式会社リコー) 1992. 05. 07 (ファミリーなし) 化合物No. 12-14	1, 3, 4, 6
X	JP 8-176293 A (富士ゼロックス株式会社) 1996. 07. 09 & EP 710893 A1 & US 5639581 A 【請求項3】、【0015】化合物40-41	7-8
X	JP 2003-5392 A (キャノン株式会社) 2003. 01. 08 (ファミリーなし) 【0160】【化11】	7, 9